

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



11050 U.S. PRO  
09/960034  
09/20/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 47 289.3

**Anmeldetag:** 25. September 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Niedertemperatur-trocknende wässrige Beschichtungen

**IPC:** C 09 D, G 08 G

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. Juni 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Wallner

### Niedertemperatur-trocknende wässrige Beschichtungen

Die Erfindung betrifft wässrige, einkomponentig verarbeitbare Bindemittelkombinationen zur Herstellung einer unter 100°C - trocknenden, schleifbaren und gleichzeitig 5 steinschlagfesten und bewitterungsstabilen Beschichtung, vorzugsweise in der Automobilserienlackierung und deren Herstellung und Verwendung.

In der Automobilserienlackierung hat sich ein mehrschichtiger Aufbau der Deckschichten etabliert, der in zunehmendem Maße auch unter Verwendung wässriger 10 Beschichtungsmittel realisiert wird. Dabei werden bei solchen modernen Beschichtungen auch Forderungen an die Wirtschaftlichkeit gestellt. Ziel ist, die Beschichtungen in möglichst wenigen und möglichst kostengünstigen Einzelschritten zu applizieren.

15 Beim üblichen Lackaufbau in der Autoserienlackierung wird auf eine durch kathodische Elektrotauchlackierung (KTL) grundierte Metallocberfläche zunächst eine Steinschlagschutz-schicht und eine Füllerschicht oder eine Kombination aus beiden („Steinschlagschutzfüller“) appliziert. Auf diese Schichten wird dann ein Basislack, anschließend ein Klarlack oder alternativ ein pigmentierter Decklack aufgetragen.

20 Die Steinschlagschutz- und / oder –füllerschicht sorgt für einen Ausgleich von Un-ebenheiten der Oberfläche und bewirkt durch eine hohe Elastizität und Deformier-barkeit eine gute Beständigkeit gegen Steinschlag. Bislang werden für diese Schicht daher weiche Polyester- oder Polyether-Polyurethane sowie Polyisocyanat- oder 25 Melaminvernetzer eingesetzt. Vor Applikation von Basislack und Klarlack bzw. Decklack wird der Steinschlagschutzfüller eingebrannt. Dies ist notwendig, um den Decklackstand zu verbessern und die Füllerschicht vor Applikation der oberen Lack-schichten anzuschleifen. Nach Aufbringen des Klarlacks bzw. Decklacks wird dann erneut eingebrannt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass zwei aufwendige Ein-brennvorgänge mit Temperaturen > 120°C notwendig sind. Bei niedrigeren Tem-pe-raturen trocknende Lacke, wie sie zum Beispiel aus Polyacrylaten formuliert werden 30

können, weisen nicht die geforderte Steinschlagfestigkeit auf, da sie zu spröden Filmen vernetzen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine lagerstabile, einkomponentig-verarbeitbare Lackformulierung zu finden, die neben einer guten Steinschlagfestigkeit eine gute Schleifbarkeit und Oberflächenhärte gewährleistet. Daneben soll die Beschichtung lichtecht sein, um auch im Fall mäßig deckender Deck- oder Basislacke oder an Stellen, an denen ganz auf einen pigmentierten Deck- oder Basislack verzichtet wird, eine bewitterungsstabile Beschichtung zu erzeugen. Daneben ist eine wesentliche Forderung die Haftung der Beschichtung auf verschiedenen Untergründen, wie die im Automobilbau häufig verwendeten Kunststoffe (vorbehandeltes Polypropylen oder Polyethylen, vorbehandelte Polypropylen / EPDM-Blends, Polyurethan-RIM, ABS, Polybutylenterephthalat, Polycarbonat, Polyamid, SMC, BMC und andere, sowie Blends der genannten Kunststoffe) sowie Eisen- und Nichteisenmetalle und ausgehärtete Lackschichten unterschiedlicher Bindemittelbasis. Mit Rücksicht auf die geringe Wärmeformbeständigkeit der im Automobilbau häufig verwendeten Thermoplasten (s.o.) muss eine Aushärtung / Vernetzung der Beschichtung bei Temperaturen unter 100 °C möglich sein.

Ein Lösungsvorschlag für steinschlagfeste Überzüge und / oder Füllerschichten auf Basis wässriger Bindemittel wird z.B. in der EP-A 0 330 139 beschrieben. Es wird beansprucht, dass einem OH- und COOH-funktionellen Polyester ein Polyacrylat zugemischt werden kann. Entsprechende Ausführungsbeispiele sind jedoch nicht vorhanden. Eine Ppropfcopolymerisation des Polyacrylats auf einen Polyester als Ppropfgrundlage wird ebenfalls nicht beschrieben. Die beanspruchten Dispersionen Säure-funktioneller Polyester sind bekanntermaßen schlecht lagerstabil, da sie einem raschen chemischen Abbau durch Spaltung von Esterbindungen unterliegen. (z.B. Jones, T.E.; McCarthy, J.M., J. Coatings Technol. 76 (844), S. 57 (1995)).

So beschreibt z.B. die EP-A 0 024 727 einen Einbrennlack auf Basis einer Kombination von Epoxidharz-Phosphorsäureester, eines wasserverdünnbaren Polyesters sowie

wasserlöslicher Melaminharze. Die DE-A 4 000 748 beschreibt in Ausführungsbeispielen wässrige Automobilfüller auf Basis wasserverdünnbarer hydroxifunktioneller Polyester-Polyurethanharze, gegebenenfalls weiterer Bindemittel und wasserlöslicher Aminoharze.

5

Die hohen Anforderungen, die insbesondere die Automobilindustrie an Füllerbeschichtungen stellt, werden von diesen Beschichtungen noch nicht vollständig erfüllt. Eine Verbesserung wurde durch weiterentwickelte, Polyisocyanat-vernetzte Füllerbeschichtungen erzielt (M. Bock, H. Casselmann, H. Blum „Progress in Development of Waterborne PUR-Primers for the Automotive Industry“, Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coatigns Symp. New Orleans 1994). Alle genannten Systeme haben jedoch den Nachteil, dass die eingesetzten wasserverdünnbaren Polyester- oder Polyester-Polyurethanharze eine beschränkte Lagerstabilität aufweisen, wenn sie für niedrigere Einbrenntemperaturen mit reaktiven Amino- und/oder Polyisocyanatharzen vernetzt werden.

10

EP-A 0 980 880 beschreibt steinschlagfeste, physikalisch trocknende Überzüge hergestellt unter Verwendung von Polyacrylat-Dispersionen in Kombination mit Polyurethan-Dispersionen. Diese Überzüge weisen allerdings eine unzureichende Schleifbarkeit auf.

15

WO PCT/00/01205 beschreibt steinschlagfeste physikalisch trocknende Überzüge hergestellt unter Verwendung von Polyacrylat-Dispersionen. Diese Kombinationen weisen allerdings Schwächen in der Steinschlagfestigkeit bei Temperaturen unter 0 °C auf.

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher auch die Aufgabe zugrunde, lagerstabile wässrige, colöserarme, einkomponentige, lichtechte Lacksysteme bereitzustellen, die eine verbesserte Schleifbarkeit und gute Steinschlagbeständigkeit bei Einbrenntemperaturen < 100 °C aufweisen. Daneben soll das Beschichtungssystem Haftung auf verschiedenen im Automobilbau verwendeten Untergründen bieten.

25

Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung einer Kombination aus speziellen harten und hochelastischen wässerigen Polyurethan-Dispersionen, die nahezu keine freien OH-Gruppen aufweisen und 5 hochreaktiven wasserverdünnbaren Melaminharzen.

Geeignet für solche Kombinationen sind besonders Polyurethan-Dispersionen analog WO PCT/00/01205 als hochelastische Komponente und Polyurethan-Dispersionen analog EP-A 0 269 972 als harte Komponente. Vorzugsweise werden die Dispersionen mit tertiären Aminen wie z.B. Triethylamin, Di-isopropyl-ethyl-amin, Morpholin neutralisiert. Wahlweise werden diese Bindemittel mit wasserverdünnbaren Amino-10 harzen mit einer der Einbrenntemperatur angepassten Reaktivität kombiniert (z.B. Cymel® 327, 328 – Cytec Industries B.V., Rotterdam, Niederlande, Maprenal® VMF 3921 W – Vianova Resins GmbH und Co. KG, Frankfurt, DE).

15

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

**Beispiele**

**Beispiel 1**

5 Wasserverdünnbare OH-Gruppen-haltige, fettsäuremodifizierte Polyester-Polyurethan-Dispersion in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Bayhydrol® FT 145 (Bayer AG, Leverkusen, DE)/ Cymel® 328 (Cytec Industries B.V., Rotterdam, Niederlande)

10 35,8 g einer nachstehend aufgeführten Pigment-Anreibepaste werden mit 50,8 g einer 45%-igen fettsäuremodifizierten Polyester-Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® FT 145) und 3,0 g eines 85%-igen handelsüblichen wäßrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt und mit 10,4 g dest. Wasser auf eine Spritzviskosität von ca. 17 s ISO-Cup 5 mm verdünnt.

15

**Beispiel 2**

20 Wasserverdünnbare, OH-Gruppen-arme harte Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135, Bayer AG, Leverkusen, DE) in Kombination mit einer elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139.

25 Diese elastische Polyurethan-Dispersion besteht aus 272 g eines aliphatischen Polycarbonatdiols (Desmophen 2020®, Bayer AG, Leverkusen, DE, Molgewicht 2000), 272 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Hexandiol, Neopentylglykol (Molgewicht 1700) und 26,8 g Dimethylolpropionsäure, die unter Stickstoffatmosphäre eingewogen und auf 65°C aufgeheizt werden. Anschließend werden 11,3 g Trimethylolpropan, 250 g Aceton, 106,6 g Isophorondiisocyanat, 75,9 g Hexamethylendiisocyanat und 0,025% Dibutylzinndilaurat zugegeben und solange auf Rückflusstemperatur erhitzt bis der theoretische NCO-Wert erreicht bzw. leicht unterfahren wird. Nach Abkühlung auf 45°C werden 17,2 g Triethylamin (Neutralisationsgrad 85%)

und 1150 g destilliertes Wasser zugegeben und bei 40 bis 50°C solange gerührt bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind. Das Aceton wird daraufhin destillativ entfernt. Die resultierende sehr feinteilige elastische Polyurethandispersion hat einen Festkörpergehalt von ca. 40 % mit einem pH-Wert von ca. 7,7 und einer 5 Viskosität von ca. 7800 mPa.s/23°C.

34,5 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 34,9 g einer 35%-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und 30,6 g der 40%-igen vorstehend beschriebenen elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 10 0 330 139 mittels Rührer vermischt.

### **Beispiel 3**

15 Wasserverdünnbare OH-Gruppen- arme harte Polyurethan-Dispersion in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Bayhydrol® PR 135 / Cymel® 328)

34,4 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 62,7 g einer 35%-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und 2,9 g eines 85%-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt. 20

### **Beispiel 4**

25 Wasserverdünnbare OH-Gruppen-arme elastische Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Cymel® 328)

37,3 g der oben genannten Pigment-Anreibepaste werden mit 59,5 g der 40%-igen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 (s. vorstehendes Beispiel 2) und 30 3,1 g eines 85%-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt.

**Beispiel 5**

Wasserverdünnbare OH-Gruppen- arme harte Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und  
elastische Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 im Verhältnis 1:1 in  
5 Kombination mit reaktivem Melaminharz (Cymel® 328)

35,8 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 32,6 g  
einer 35%-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135), 28,6 g einer 40%-igen  
elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 (s. vorstehendes Beispiel  
10 2) und 3,0 g eines 85%-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel®  
328) mittels Rührer innig vermischt.

**Pigment-Anreibepaste für Lack-Beispiele 1-5**

15

Eine vordispergierte Aufschlämmung, bestehend aus 10,8 g 70%-iges wasserver-  
dünnbares Polyester-Harz (Bayhydrol® D 270), 21,1 g dest. Wasser, 1,5 g 10%-iges  
Dimethylethanolamin in Wasser sowie 2,8 g handelsübliche Benetzungsmittel, 27,7 g  
Titandioxid (Tronox® R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH und Co. KG, Krefeld,  
20 DE), 0,3 g Eisenoxidschwarz (Bayferrox® 303 T Bayer Ag, Leverkusen, DE)), 27,9  
g Bariumsulfat (Blanc fixe Micro, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, DE), 6,8 g  
Talkum (Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, DE) und 1,0 g Antiab-  
setzmittel (Aerosil® R 972, Degussa-Hüls AG, Frankfurt, DE), wird 30 Minuten in  
einer handelsüblichen Perlmühle unter Kühlung zu einer Paste vermahlen.

25

Hieraus resultieren Lacksysteme mit einem Bindemittel-Pigment/Füllstoff-Verhältnis  
von ca. 1:1) und nachstehenden Bindemittel-Kombinationen, Festkörpergehalten in  
Gewichtsteilen (Gew. Tle.) sowie Auslaufzeiten im ISO-5 mm Becher sofort und  
nach Lagerung von 7 d bei 40°C.

30

Lackbeispiel	1	2	3	4	5
--------------	---	---	---	---	---

**Bindemittel – Festharze (Gew. Tle.)**

OH-Polyester	90,0	-	-	-	-
PUD, hart, OH- arm	-	50,0	90,0	-	45,0
PUD, elast., OH- arm	-	50,0	-	90,0	45,0
Melamin	10,0	-	10,0	10,0	10,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Festkörpergehalt	50,9 %	49,1 %	48,9 %	53,1 %	50,9 %
Auslaufzeit ISO 5 mm	17 s	12 s	15 s	13 s	12 s
Auslaufzeit n. 7 d 40°C	24 s	12 s	13 s	13 s	12 s

5 Diese Lacke werden mittels Fließbecher-Spritzpistole mit einer Düse Durchmesser / 1,5 mm und einem Zerstäuberdruck von 5 Bar auf die nachstehenden Substrate in einer resultierenden Trockenfilmstärke von 25-35 µm aufgetragen. Die Naßlackfilme werden 5 Minuten bei 23°C abgelüftet und anschließend in einem Umluftofen eingearbeitet. Die Substrate sind im Fall der Prüfungen von Pendelhärte und Glanz Glasplatten, im Fall Haftung/Gitterschnitt, Erichsen-Tiefung und Schleifbarkeit entfettete Stahlbleche sowie bei den Steinschlagprüfungen KTL-beschichtete Stahlbleche, die in der Automobil-Produktion verwendet werden.

10

Folgende Prüfergebnisse werden erzielt:

Lackbeispiel	1	2	3	4	5
--------------	---	---	---	---	---

**Einbrennbedingung Füller : 10 min RT und 30 min 90°C**

Pendelhärte	21 s	54 s	108 s	30 s	65 s
Glanz 60°	93 %	51 %	51 %	56 %	53 %
Erichsentiefung	10 mm				
Gitterschnitt (0-5)	0	1	0	0	0
Schleifbarkeit, nass (1-4)	3	2-3	1	2-3	1-2

#### Steinschlagteste

5 Aufbau: KTL-Blech, Füller (10 min RT und 30 min 90°C), Wasser-Base-Coat „schwarz metallic“ (15 µm, 10 min 80°C), 2K-Acrylic-Klarlack (40 µm, 30 min 90°C)

A) VDA-Beschuss, 2mal 500 g; 1,5 Bar

Zwischenhaftung KTL / Füller (1-3)	2	2-3	2	1	1
Zwischenhaftung Füller/Decklack (1-3)	1	1	1	1	1
Steinschlagergebnis (1-10)	1	2	2-3	1	1

10 B) BMW-Keil bei RT und -30°C

Abplatzung v. Blech RT / -30°C	0 / 1 mm	0 / 0	0 / 2 mm	0 / 0	0 / 0
-----------------------------------	----------	-------	----------	-------	-------

Pendelhärte: Schwingungsversuch nach König DIN 53 157

Glanzmessung 60° nach DIN EN ISO 2813

Erichsentiefung nach DIN EN ISO 1520

15 Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409

Schleifbarkeit in Anlehnung an VW-Spezifikation, nass von Hand mit Schleifpapier mit genormter Korngröße 320 – 400, Index 1 – 4 ( 1= durch Wasserstrahl völliges Entfernen des Schleifstaubes aus dem Schleifpapier, 4= nicht schleifbar)

5

Steinschlagtest VDA in Anlehnung an VW-Spezifikation mit 2mal 500 g Stahlschrot bei 1,5 Bar Luftdruck beschossen. Index 1 - 10 (1 = keine Durchschüsse, 10 = sehr große und viele Abplatzungen vom Blech)

10

Zwischenhaftung, Index 1-3 (1 = gut, 3 = keine Haftung)

Steinschlagtest in Anlehnung an BMW-Spezifikation mit Einzelschlagprüfgerät ESP 10 von Byk bei 3 Bar Prüfdruck. Bestimmung der Trennebene in mm vom Stahlblech.

15

Die Resultate stellen dar, dass im Beispiel 1 erwartungsgemäß keine ausreichende Lagerstabilität durch das Vorhandensein von OH-Gruppen-haltiger Polyester-Dispersion und hochreaktivem Melaminharz gewährleistet ist. Günstiger verhält sich die Stabilität mit Melaminharz in den Beispielen 3-5, wenn OH-Gruppen-arme Polyurethan-Dispersionen eingesetzt werden. Die Fragestellung der Härte wird mittels Auswahl der OH-Gruppen-armen Dispersionen gewählt. Das optimale Resultat hinsichtlich Stabilität, Schleifbarkeit und Schlagfestigkeit zeigt das erfindungsgemäße Beispiel 5. Ohne Melaminharz sind diese Mischungen ebenfalls stabil und verwendbar.

**Patentansprüche:**

1. Lagerstabiles wässriges, einkomponentig verarbeitbares, unterhalb von 100°C härtbares, steinschlagresistente und schleifbares Überzugsmittel bestehend aus einer für Automobil-Serienfüller üblichen Pigmentierung und Additivierung sowie Bindemitteln bestehend aus den Polyurethan-Dispersionen A und B, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die PUR-Dispersion A nach physikalischer Trocknung eine Pendelhärte nach DIN 53 157 von > 90 s ergibt und die PUR-Dispersion B nach physikalischer Trocknung eine Pendelhärte (DIN 53 157) von < 90 s aufweist sowie einem handelsüblichen hochreaktiven Melaminharz.
- 5
- 10
2. Überzugsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersionen einen Hydroxylgruppengehalt von 0 – 1,0 Gew.-% vorzugsweise 0 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf Festharz aufweisen.,
- 15
3. Überzugsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel-Festharzanteile des Überzugsmittels zusammengesetzt sind
- 20

**PUR-Dispersion A**

40 – 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 – 70 Gew.-% Feststoffgehalt,

**PUR-Dispersion B**

25 5 – 60 Gew.-% vorzugsweise 20 – 50 Gew.% Feststoffgehalt sowie reaktiver Aminoharz-Vernetzer 0 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 – 20 Gew.-%.

30 wobei sich die jeweiligen Anteile in A und B zu jeweils zu 100 Gew.-% addieren.

4. Verwendung der Überzugsmittel gemäß Ansprüchen 1 bis 3 als schleifbare, steinschlagfeste Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen aus Metallen und Kunststoffen.

5

5. Verwendung gemäß Anspruch 4 nach in der Automobil-Industrie üblichen Vorbehandlung des Untergrundes.

10

6. Verwendung gemäß Ansprüchen 4 und 5 unter Härtung des resultierenden Überzüge bei  $\leq 100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise während 20 – 40 Minuten bei  $60 – 100^{\circ}\text{C}$ .

Niedertemperatur-trocknende wässrige Beschichtungen

Z u s a m m e n f a s s u n g

5

Die Erfindung betrifft wässrige, einkomponentig verarbeitbare Bindemittelkombinationen zur Herstellung einer unter 100°C - trocknenden, schleifbaren und gleichzeitig steinschlagfesten und bewitterungsstabilen Beschichtung.

10